

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-185505

(43)Date of publication of application : 19.07.1990

(51)Int.Cl.

C08F 8/46

C08F 6/00

(21)Application number : 01-004471

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 11.01.1989

(72)Inventor : INASAWA SHINTARO
TSUTSUMI KATSUAKI
KUROSAWA HAYASHI

(54) PURIFICATION OF MODIFIED POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove unreacted maleic anhydride and by-products of the reaction and to improve hygienic qualities by immersing a maleic anhydride-modified polyolefin graft-modified in a molten state in a carbonyl-contg. 6C or smaller solvent and treating it therein at a specified temp.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. pelletized maleic anhydride-modified polyolefin graft- modified in a molten state is immersed in 100-3,000 pts.wt. 6C or smaller solvent contg. a carbonyl group (e.g. methyl ethyl ketone) and purified in a temp. range of $(T_{mp}-1.1N2.4)-(0.7 \times T_{mp}-0.8N2.4)$ [T_{mp} is melting peak temperature; N is a number of carbon atoms of the solvent] for 30min to 3hr to remove unreacted maleic anhydride and by-products of the reaction and to obtain a modified polyolefin contg. 0.01-15wt.% maleic anhydride-derived groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-185505

⑬ Int. Cl.³C 08 F 8/46
6/00

識別記号

MHW
MFL

庁内整理番号

7921-4J
7921-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリオレフィンの精製方法

⑯ 特 願 平1-4471

⑰ 出 願 平1(1989)1月11日

⑱ 発 明 者 稲 沢 伸 太 郎 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑲ 発 明 者 堤 克 明 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑲ 発 明 者 黒 沢 林 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 賢

明 許 出 願 公 報

1. 発明の名称

変性ポリオレフィンの精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 溶融状態で無水マレイン酸を用いてグラフト変性をした変性ポリオレフィンを精製するにあたり、炭素数が多くとも6であるカルボニル基を有する溶媒を使用し($T_{mp} - 1.1 N^{2/4}$)℃ないし($0.7 \times T_{mp} - 0.8 N^{2/4}$)℃(ただし T_{mp} は該ポリオレフィンの融解ピーク温度(℃)、 N は該溶媒の炭素数を表す)の温度範囲で未反応無水マレイン酸及び反応副生物を該ポリオレフィンから除去することを特徴とする変性ポリオレフィンの精製方法。

(2) 精製すべき変性ポリオレフィンがペレット状である請求項(1)記載の変性ポリオレフィンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は、金属またはポリアミド、ポリエチレ

ンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリプロピレン、ポリスチレン等のプラスチックとの接着性が良好な変性ポリオレフィンの精製方法に関する。本発明の精製方法を用いたポリオレフィンは多層積層体の優れた接着性材料となり、かつ未反応無水マレイン酸及び反応副生物が存在しないため衛生性も優れたものである。

(2) 従来の技術

無水マレイン酸グラフトポリオレフィンの製法は溶液法、溶融法等が知られている。その内ポリオレフィン、無水マレイン酸及びラジカル開始剤の混合物を押出機を用いて溶融混練りしてグラフト重合する溶融法は広く工業的に用いられている。これらの無水マレイン酸グラフトポリオレフィン中に存在する未反応の無水マレイン酸、反応副生物を除去する方法としては、

① 溶液グラフト重合後、重合溶液を冷却し、常温においてアセトンを用いて再沈殿処理を行い、さらに繰り返しアセトンにより未反応無水マレイン

酸を洗淨する方法（特公昭 55-32654 号、特公昭 44-15422 号）、

② 無水マレイン酸グラフトポリオレフィンに加圧水蒸気を吹き付けて洗淨し、未反応無水マレイン酸を除去する方法、

③ 無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを溶解したのちエマルジョン状態をつくり水洗により未反応無水マレイン酸を除去する方法（特開昭 61-266411 号）、

④ ポリオレフィンおよび未反応無水マレイン酸の良溶媒である芳香族溶媒を使用して除去する方法（特開昭 54-99193 号）が公知である。

上記①、③はすべてグラフト重合時もしくは精製工程時に溶媒に溶解させるため精製工程が高価となる欠点を有している。②はグラフト変性樹脂の粒子径が大きい場合は除去効率が充分でない。また、グラフトされた無水マレイン酸基が開環する欠点を有する。④は実質的にポリオレフィンを溶解させず未反応無水マレイン酸等を除去するものの本質的にポリオレフィンの良溶媒であるため

-3-

ポリオレフィンから除去することを特徴とする変性ポリオレフィンの精製方法であり、とくに精製すべき変性ポリオレフィンがペレット状であるときに有効である変性ポリオレフィンの精製方法である。

本発明において用いられるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン等のオレフィンの単独重合体またはこれらのオレフィンの2種以上とのランダムないしブロック共重合体もしくは、これらオレフィンを主成分とし、これと酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体である。具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の亜鉛塩

に精製工程の温度調節が不十分であるとポリオレフィンの溶解が生じる欠点を有する。

(3) 発明が解決しようとする課題

本発明は上記従来技術の欠点を克服し、無水マレイン酸変性ポリオレフィン中に存在し、製品の性能を悪化させる未反応無水マレイン酸および反応副生成物を効率よくまた経済的に精製除去する方法を提供しようとするものである。

(4) 課題を解決するための手段

本発明者らは鋭意研究の結果以下を骨子とする方法により上記課題を解決できる事を見出し本発明に到達した。

すなわち、溶融状態で無水マレイン酸を用いてグラフト変性をした変性ポリオレフィンを精製するにあたり、炭素数が多くとも6であるカルボニル基を有する溶媒を使用し（ $T_{mp} - 1.1N^{0.4}$ ）でないし（ $0.7 \times T_{mp} - 0.8N^{0.4}$ ）で（ただし T_{mp} は該ポリオレフィンの融解ピーク温度（℃）、 N は該溶媒の炭素数を表す）の温度範囲で未反応無水マレイン酸及び反応副生物を該

-4-

等である。これらは、単独もしくは2種以上混合して用いてもよい。溶融状態での無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト変性する方法は通常知られている方法を用いることができる。たとえば、ポリオレフィン、無水マレイン酸及びラジカル開始剤の混合物を押出機を用いて溶融混練りしてグラフト重合する方法（特公昭 55-126450）を利用することができる。

溶媒は炭素数が多くとも6であるカルボニル基を有する溶媒を使用し（ $T_{mp} - 0.8N^{0.4}$ ）でないし（ $0.7 \times T_{mp} - 0.8N^{0.4}$ ）での温度範囲で未反応無水マレイン酸及び反応副生物を該ポリオレフィンから除去する。該温度範囲を逸脱すると変性ポリオレフィン中に残存する未反応の無水マレインおよび反応副生物の除去が効率的に適まなかったり、該ポリオレフィンの溶融互着が生じ精製が困難になる。被除去成分に対して本発明に使用する溶媒は良溶媒であるが、該ポリオレフィンに対しては貧溶媒である。しかしながら、該溶媒の炭素数の増加につれてポリオレフィンに

対する親和性が増加するた。本発明に記載した関係式を必要とすることを見いだして本発明に到った。除去温度が本発明に記載した温度を超えなければ溶融互着は生じない。特に、好ましい温度範囲は $(0.97 \times T_{mp} - 0.8 N^{2/3})$ で $(0.73 \times T_{mp} - 0.8 N^{2/3})$ である。炭素数が6を超えるとポリオレフィンとの親和性が高くなる結果、溶解性が高まり実質的に精製が不可能になる。

炭素数が多くとも6であるカルボニル基を有する溶媒の具体的な例を示せば、アセトアルデヒド、プロパナール、アセトン、ブタナール、エチルメチルケトン、ペンタナール、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアルデヒド等をあげることができる。臭いの点では、好ましくは、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアルデヒドである。臭気上の問題は存在するが、精製プロセスを完備すれば、エタナール、プロパナール、ブタナールが好まれる。また、経済

-7-

いて公知の濾過、遠心分離等の方法で固液分離を行い、減圧もしくは加熱乾燥を行うことにより精製を完了する事ができる。

精製すべき変性ポリオレフィンの形状は特に限定するものではなく、粉末状、フレーク状、ペレット状の原料を扱うことができる。しかし、本発明の方法はペレット状の原料を取り扱うのに最も適している。本発明の溶媒および温度条件を適切に選択する事により、従来の方法では精製が不完全にしか行えなかったペレット状原料を用いても有効な精製が可能になる。従って、固液分離、搬送、乾燥等の工程が簡略化され従って精製を経済的に行う事ができる。

さらに該変性ポリオレフィンの乾燥の前の段階において、必要とされる樹脂の安定剤をアセトン等の溶媒に溶解させて該変性ポリオレフィンに添加し乾燥することができる。この方法によれば乾燥工程における樹脂の劣化を防ぐことが可能となり該変性ポリオレフィンの色相等に対して非常に好ましい結果を与える。

-9-

性の点ではアセトン、エチルメチルケトンを好ましいものとしてあげることができる。該カルボニル基を有する溶媒は無水マレイン酸を用いてグラフト変性をした変性ポリオレフィン100重量部に対して100ないし3000重量部を使用する。充分に該変性ポリオレフィンが浸せきする事が必要であり、更に該変性ポリオレフィン中に未反応無水マレイン酸および反応副生物を溶解した溶媒を含むため、実質的にその残存量が影響を及ぼさないためには、1000ないし2000重量部を使用する事が望ましい。もしくは、上記精製を2度以上行なうことは精製された変性ポリオレフィン中に含浸された溶媒に溶解して残存する未反応無水マレイン酸および反応副生物の量を低減することに非常に有効である。この場合は、上記の好ましい範囲よりはるかに少ない溶媒量で精製が可能である。精製工程では該溶媒と該変性ポリオレフィンの接触及び精製が有効に行なわれるために攪拌等を行なうことが好ましい。またその精製時間は30分間ないし3時間程度行なえばよい。既

-8-

このようにして、得られた変性ポリオレフィンの有する無水マレイン酸に由来する基は0.01~15重量%、好ましくは0.1~10重量%である。この変性ポリオレフィンはそれ自身単独でもしくは未変性のポリオレフィンで希釈して使用される。また、ゴム、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物等の他の熱可塑性樹脂とブレンドして接着剤樹脂、コーティング用樹脂、無機微細粉末や顔料の分散剤、ポリマーアロイの界面補強材として利用し得る。

(5) 実施例

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(変性ポリオレフィンの製造)

ポリプロピレン粉末(MFR: 0.8) 100重量部に過酸化ベンゾイル1.0重量部、無水マレイン酸1.5重量部を添加後ヘンシェルミキサーにて混合し、40mmφ、L/D 28のベント付き押出機にて220℃で押出し、水冷後ペレット化した。ここで得た、変性ポリプロピレンを沸

-10-

キシレンに溶解した後、アセトンを使用して再沈した。充分アセトンにて洗浄した後、60℃で減圧乾燥12時間を行い、赤外吸収スペクトル分析法でポリプロピレンにグラフトされた無水マレイン酸に基づく基を定量した結果0.67重量%を得た。キシレン溶解前の無水マレイン酸に基づく基は1.26重量%であった。T_mは159℃であった。(A)

以下、類似の条件にて第1表に示すポリオレフィン変性物を得た。

(変性ポリオレフィンの精製)

実施例1

攪拌機付き201耐圧容器に変性ポリオレフィンAのペレット5kgとエチルメチルケトン10kgを入れ、120℃にて1時間攪拌したのち、室温まで冷却し、エチルメチルケトン溶媒を底から抜き出した。該エチルメチルケトン溶媒は赤褐色に着色していた。再び、新しいエチルメチルケトンを7kg追加し、120℃で1時間攪拌した後、室温にまで冷却し、エチルメチルケトン溶媒を

-11-

再沈の結果とよく一致した。本実験に使用した温度は本発明に示した式から計算される値、137℃と92℃の範囲内である。(実施例2)

変性ポリオレフィンCおよびアセトンを使用し115℃にて行なった以外は実施例1と同様にして行なった。上記処理後に得られた、変性ポリオレフィン(c)中には無水マレイン酸に基づく基は0.34重量%であり、先に示した、キシレン再沈の結果とよく一致した。本実験に使用した温度は本発明に示した式から計算される値、121℃と81℃の範囲内である。(実施例3)

変性ポリオレフィンDおよびエチルメチルケトンを使用し75℃にて行なった以外は実施例1と同様にして行なった。上記処理後に得られた、変性ポリオレフィン(d)中には無水マレイン酸に基づく基は0.33重量%であり、先に示した、キシレン再沈の結果とよく一致した。本実験に使用した温度は本発明に示した式から計算される値、81℃と50℃の範囲内である。(実施例4)

実施例5

底から抜き出した。該エチルメチルケトン溶媒はかすかに赤褐色に着色していた。更に、新しいエチルメチルケトンを7kg追加し、120℃で1時間攪拌した後、室温にまで冷却し、エチルメチルケトン溶媒を底から抜き出した。そのうち、イルガノックス1076(チバガイギー社製)を20gを含むアセトン300mlを添加し、50℃にて48時間減圧乾燥をし白色度の高いペレットが得られた。上記処理後に得られた、変性ポリオレフィン(e)中には無水マレイン酸に基づく基は0.67重量%であり、先に示した、キシレン再沈の結果とよく一致した。本実験に使用した温度は本発明に示した式から計算される値、137℃と89℃の範囲内である。

実施例2-4

変性ポリオレフィンBおよびアセトンを使用し125℃にて行なった以外は実施例1と同様にして行なった。上記処理後に得られた、変性ポリオレフィン(b)中には無水マレイン酸に基づく基は0.81重量%であり、先に示した、キシレン

-12-

イルガノックス1076(チバガイギー製)を20g含むアセトン300mlを添加しなかった以外は実施例1と同様に行なった。上記処理後に得られた変性ポリオレフィン(f)中には無水マレイン酸に基づく基は0.67重量%であり、先に示したキシレン再沈の結果とよく一致した。なお本実験に使用した精製温度は本発明に示した式から計算される値、137-89℃の範囲内である。

比較例1, 2

精製温度を70℃にした以外は実施例1と同様にして行なった。上記処理後に得られた、変性ポリオレフィン(e)中には無水マレイン酸に基づく基は1.10重量%であり、先に示した、キシレン再沈の結果と比較して殆ど精製がされていないことを認めた。(比較例1)

精製温度を100℃にした以外は実施例4と同様にして行なったところ、変性ポリオレフィンは完全に溶融互着し攪拌軸に塊として付着し、ペレットとして取り扱うことは全くできなかった。(

-13-

-34-

-14-

比較例 2)

(接着性の評価)

本実験で得られた変性ポリオレフィンおよび実施例、比較例で得られたポリオレフィンを、同じ種類の樹脂により、変性ポリオレフィン量が20重量%にまで希釈した。更に、使用した樹脂は出来上りの変性ポリオレフィン組成物のMFRがTダイス成形性を発現するように同じ種類の樹脂のMFRを選択した。接着性能をエチレンとビニルアルコール共重合体(エチレン含有量: 32モル%)とを40mm、45mmの二種二層共押出し成形機を用いてダイス温度220℃、通水状態のチルロールを使用して二種二層フィルムをつくり180度剝離試験を剝離速度200mm/分にて評価した。その結果を第2表に示す。明らかに、層間が充分された系の接着性は優れている。

さらに実施例1と実施例5とを比較すると抗酸化剤を加えた実施例1の方が接着性に優れた色相も良好であった。

(以下余白)

第 1 表

記 号	ポリオレフィン名	MFR g/10分	融点 ℃	注	グラフト変性条件			変性ポリオレフィン	
					ラジカル開始剤		無水マレイン酸 量 (部)	無水マレイン酸含量%	
					名	量 (部)		洗浄前	キシレン再沈
A	PP	0.80	158	ホモ エチレン: 4.5% d: 0.955 d: 0.917	BPO	1.0	1.5	1.26	0.87
B	PP	0.54	148		BPO	1.0	1.5	1.33	0.82
C	HDPE	15	132		AD	0.015	0.4	0.37	0.34
D	LDPE	7.2	103		AD	0.015	0.4	0.36	0.33

BPO: ベンゾイルパーオキシド

AD: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン

MFR: PP系は 230℃、HDPE、LDPE 系は 190℃測定

試料記号	a	A	b	B	c	C	d	D	e	f
製膜強度 g/15mm	600	80	950	120	800	150	1200	250	110	480

(6) 効果

本発明の方法により精製した変性ポリオレフィンとは良好な接着性能を示すため各種の多層フィルムの層間接着層として有用に使用できるばかりでなく、未反応の無水マレイン酸および反応副生成物が少ないため衛生性も優れたものであり、食品用途にも好適に使用することが出来る。

また一方において経済的な変性ポリオレフィンの生成方法を提供するものである。

特許出願人

昭和電工株式会社

代理人

弁理士 寺田 實